

ЭКСТРАКЦИОННО-КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАФНИЯ

**В.В.Шаталов, В.Д.Федоров, М.Л.Коцарь (ВНИИХТ, г.Москва, Россия),
В.Г.Чупринко (ОАО ТВЭЛ, г.Москва Россия),
К.А.Линдт, А.М.Лахов, А.П.Мухачев (ГНПП «Цирконий», г.Днепродзержинск, Украина),
В.М.АЖАЖА (ННЦ ХФТИ, г.Харьков, Украина),
В.К.Коронцевич, О.В.Бочаров (ГНЦ РФ ВНИИНМ, г.Москва, Россия),
В.Б.Пономаренко (ГП МЗП, г.Москва, Россия),
Е.П.Клочков, В.Д.Рисованный (ГНЦ РФ НИИАР, г.Дмитровград, Россия)**

Представлена технология получения металлического гафния в процессе кальцие-термического восстановления тетрафторида гафния.

Во ВНИИХТ и ПО «ПХЗ» с привлечением других организаций разработана технология получения металлического гафния, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

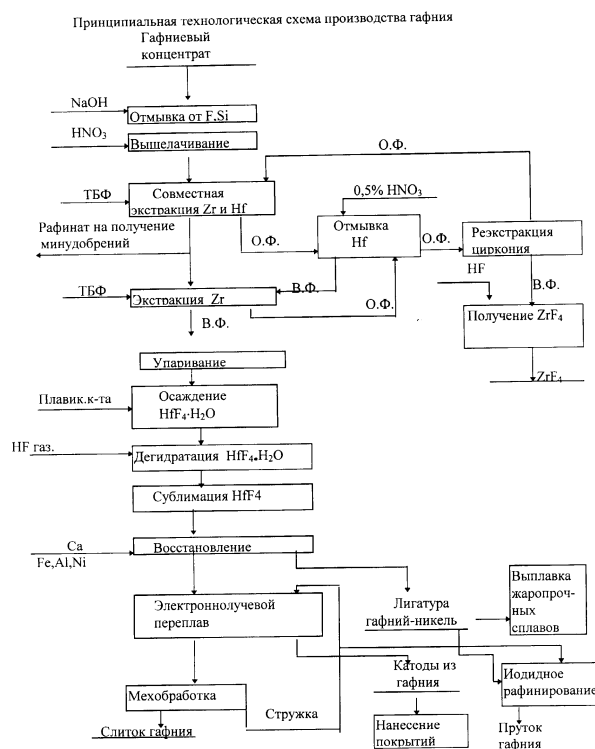


Рис. 1. Принципиальная схема технологии получения гафния

Гидрометаллургический передел в технологии гафния является частью технологии очистки циркония, характеризуется идентичностью операций и отличается увеличением числа ступеней экстракционного разделения. В основе металлургического передела технологии лежит процесс кальцие-термического восстановления (КТВ) тетрафторида гафния

(ТБФ).

Промышленные испытания, законченные выпуском готовой продукции, прошли три варианта технологии:

1. Выплавка сплава гафний-никель, измельчение его и иодидное рафинирование крупки с получением прутков марки ГФИ-1 по ГОСТ 22517-77.

2. Выплавка сплава гафний-железо, 2-3 кратный электронно-лучевой переплав с получением гафния марки КТГ по ТУ 95.2195-90.

3. Выплавка сплава гафний-алюминий, 2-3 кратный электронно-лучевой переплав с получением гафния марки КТГ по ТУ 95.2195-90.

Первый из вариантов предусматривает получение лигатуры гафний-никель марки ГФН-10 по ТУ 48-4-419-80. Эта лигатура имеет самостоятельное применение в авиационной промышленности для легирования жаропрочных сплавов на основе никеля, используемых для изготовления лопаток газовых турбин. Из лигатуры гафний-никель методом иодидного рафинирования в аппарате Г-3 в АО ЧМЗ в 1983, 1984 г.г. выпущена партия иодидного гафния марки ГФИ-1 массой 130 кг (табл.1). Этот материал был переплавлен и подвергнут деформационной обработке (ГНЦ РФ ВНИИНМ). Прутки и трубы из иодидного гафния прошли полный комплекс металлографических, физико-механических, коррозионных, реакторных и послереакторных испытаний (ГНЦ РФ ВНИИНМ, ГП «МЗП», ГНЦ РФ НИИАР).

Положительные результаты этих испытаний обосновали возможность изготовления изделий из гафния, выполняющих функции поглощающего и конструкционного материала. В развитие этих работ во ВНИИХТ по договору с ГП «МЗП» разработан, изготовлен и смонтирован опытный стенд, рассчитанный на получение 400кг/год иодидного гафния марки ГФИ-1 из лигатуры или металлических отходов и оборотов. При необходимости опытная установка может быть введена в эксплуатацию в течение 3-х месяцев и одного года в режиме ручного и автоматического управления соответственно. Технология получения металлического гаф-

ния по второму варианту внедрена в ПО «ПХЗ» и в настоящее время функционирует в ГНПП «Цирконий» (г.Днепродзержинск, Украина). Созданные производственные мощности позволяют выпускать до 30 тонн гафния в год. Фактический выпуск гафния марки КТГ составляет в настоящее время примерно 5 тонн/год. Из гафния марки КТГ ГНЦ РФ ВНИИНМ изготовлены трубы (диаметр 9,6 мм, толщина стенки 2мм) и прутки (диаметр 9,6 мм), которые прошли комплекс металлографических, физико-механических, коррозионных и радиационных испытаний (ГНЦ РФ ВНИИНМ, ГП «МЗП», ГНЦ РФ НИИАР (табл. 2,3).

Таблица 1

Химический состав отечественного и зарубежного гафния

№	Элемент	Изделия из магнетермического гафния ASTM B737-84		Иодидный гафний марка ГФИ-1 ГОСТ 22517-77		Кальциетермический гафний, марка КТГ ТУ 95.2195-90		
		марка R-1	марка R-2	треб.	факт.	треб.	Факт. из Hf-Fe	факт. из Hf-Al
		Массовая доля, %						
1	Гафний + Цирконий	не менее 99,8	не менее 99,6	не менее 99,8	не менее 99,9	не менее 99,8	не менее 99,92	не менее 99,94
2	Цирконий	2-4	2-4	не более 1,0	не более 0,8	не более 1,0	не более 0,7	не более 0,7
3	Азот	не более 0,010	не более 0,010	0,005	0,003	0,005	0,003	0,003
4	Алюминий	0,010	0,020	0,005	0,003	0,005	0,003	0,003
5	Ванадий	0,0050	0,010	---	---	---	---	---
6	Водород	0,0025	0,0035	---	---	---	---	---
7	Вольфрам	0,0150	0,0150	---	---	0,01	0,001	0,001
8	Железо	0,0250	0,050	0,04	0,007	0,04	0,02	0,003
9	Кальций	---	---	0,01	0,01	0,01	0,001	0,001
10	Кислород	0,040	0,080	---	0,02	0,05	0,05	0,04
11	Кремний	0,010	0,020	0,005	0,004	0,005	0,005	0,003
12	Магний	---	---	0,004	0,003	0,004	0,003	0,003
13	Марганец	---	---	0,0005	0,0003	0,0005	0,0003	0,0003
14	Медь	0,010	0,015	---	---	0,005	0,002	0,002
15	Молибден	0,0020	0,0050	0,1	0,07	0,01	0,001	0,001
16	Никель	0,0050	0,010	0,05	0,01	0,02	0,01	0,003
17	Ниобий	0,010	0,020	---	---	0,01	0,002	0,002
18	Олово	0,0050	0,010	---	---	---	---	---
19	Тантал	0,020	0,050	---	---	---	---	---
20	Титан	0,010	0,020	0,005	0,003	0,005	0,001	0,001
21	Углерод	0,015	0,015	0,01	0,01	0,01	0,003	0,003
22	Уран	0,0010	0,0010	---	---	---	---	---
23	Хром	0,010	0,020	0,003	0,003	0,003	0,001	0,001

Таблица 2

Свойства гафния марки КТГ в литом и деформированном состоянии

По данным ННЦ ХФТИ и ГНЦ РФ ВНИИНМ/

Свойства	Температура испытания, °С	Слиток	Труба после обжига	
			требования заказчика	фактические результаты
Твердость, НВ	20	150-220	---	---
Микротвердость, МПа	20	2500-3500	---	---
Ударная вязкость, Дж/см ²	20	13-18	---	---
Условный предел текучести, МПа	20	190-310	не менее 250	335-355
	380	---	не менее 200	220-250
	900	26-68	---	---
Предел прочности, МПа	20	250-450	не менее 400	510-560
	380	---	не менее 300	380-420
	900	48-75	---	---
Относительное удлинение, %	20	2-5	не менее 18	20-32
	380	---	не менее 20	22-40
	900	22-48	---	---
Скорость коррозии в воде, мм/год	350	---	---	менее 0,005

Таблица 3

Свойства труб из гафния после облучения в реакторе СМ-2
/По данным ГНЦ РФ НИИАР/

Свойства	Марка исходного гафния			
	ГФИ-1		КТГ	
	1)	2)	1)	2)
Изменение объема, %	0,21	0,6	0,23	0,5
Изменение диаметра, %	0	-0,2	0	-1,4
Радиационный рост, %	0,12	0,4	0,14	2,1
Микротвердость, МПа	2400	3800	2700	4100
Условный предел текучести, МПа	450	610	540	650
Предел прочности, МПа	530	980	620	1020
Относительное удлинение, %	8,4	2,2	7,4	1,2
Увеличение массы образца, мг/дм ²	24	86	26	64

Температура воды 230 - 310 °С, давление - 16-20 Мпа

Флюенс нейтронов ($E > 0,1$ МэВ) :

- 1) 5×10^{20} см⁻² ;
- 2) $2,4 \times 10^{22}$ см⁻²

Установлено, что по сравнению с иодидным гафнием марки ГФИ-1, полученным также по кальциетермической технологии, гафний марки КТГ характеризуется более высоким содержанием кислорода и твердостью (0,04-

0,05 мас.% и 190-220 НВ вместо 0,01-0,02 масс.% и 130 -150 НВ. Отмечена также некоторая локальная неоднородность по содержанию азота, железа, кислорода и кремния. После облучения в реакторе СМ-2(ГНЦ РФ

НИИАР) трубы из гафния марки КТГ характеризуются близкими, но несколько более высокими величинами микротвердости, пределов текучести и прочности, а также более низкой пластичностью по сравнению с изделиями из иодидного гафния марки ГФИ-1 (табл.3). Рост флюенса нейтронов ($E > 0,1$ МэВ) от 5×10^{20} см⁻² до $2,4 \times 10^{20}$ см⁻² приводит к аномально высокому увеличению радиационного роста труб из гафния марки КТГ, коррозионная стойкость их при этом несколько выше, чем у гафния марки ГФИ-1. В 1995-1997 гг. уровень содержания кислорода в гафнии марки КТГ снижен до 0,03-0,04 мас.%, благодаря введению в шихту восстановительной плавки раскислителя металлического алюминия.

В 1996-1997 гг. ГП «МЗП» выпущены изделия ПС СУЗ с поглощающими элементами в виде стержней диаметром 7 мм и высотой 300 мм, изготовленных из кальциетермического гафния марки КТГ. Изделия установлены на третьем блоке Ровенской АЭС и проходят опытно-промышленные испытания.

Третий вариант технологии является разновидностью второго и также испытан в ПО «ПХЗ». В ходе испытаний из сублимированного ТФГ получено более 1 тонны гафния марки КТГ с более низкими, чем во втором способе, содержанием кислорода и твердостью, которые составляют 0,01-0,03 мас.% и 150-180 НВ соответственно.

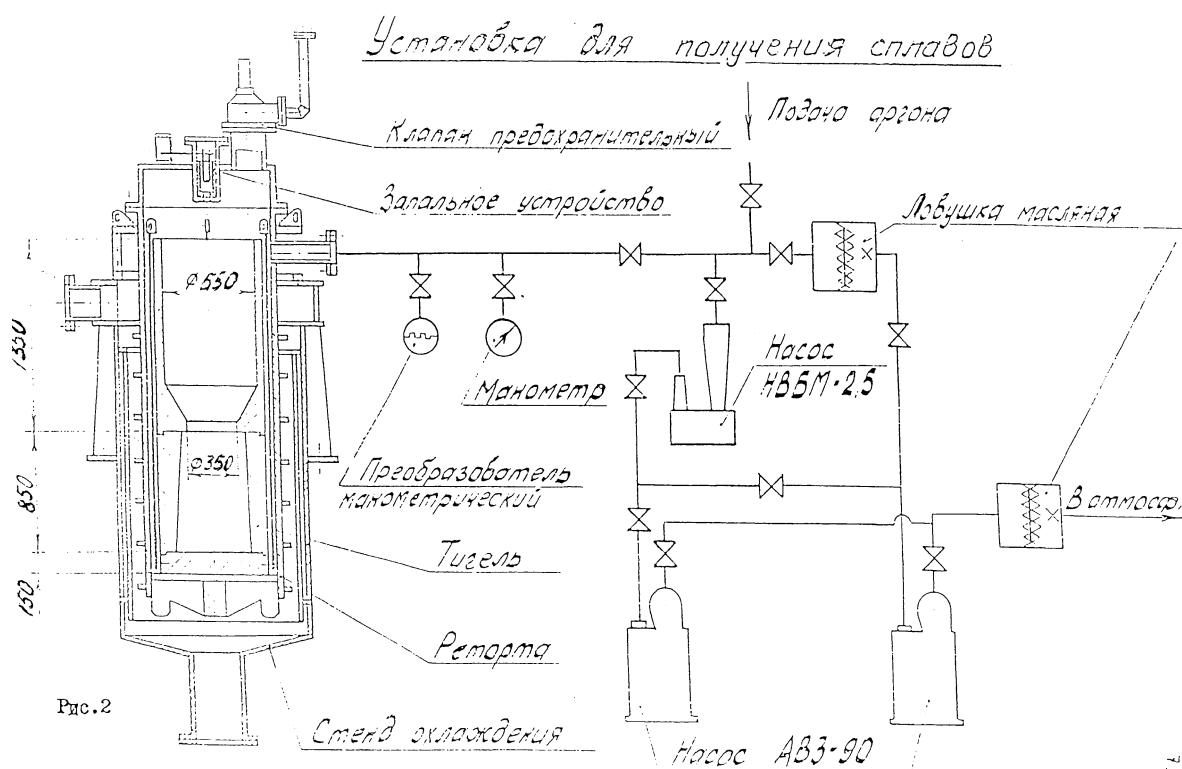


Рис.2 Установка для получения сплавов

Благодаря высокой раскисляющей способности алюминия в опытных плавках был использован также несублимированный ТФГ, подвергнутый предварительной отгазовке в вакууме и стабилизации при температуре в интервале 660-650 град.С. В процессе укрупненных испытаний из несублимированного, стабилизированного ТФГ, содержащего 0,2 -

0,3 мас.% кислорода, выплавлено 80 кг сплава гафний-алюминий. После 2-кратного ЭЛП в печи ЕМО-250 получено 60 кг гафния марки КТГ с содержанием кислорода, азота и алюминия 0,03-0,04; 0,003-0,004 и менее 0,003 соответственно. Сумма гафния и циркония в этом металле за вычетом из 100% суммы 16 примесей, включая кислород, азот

и углерод, составила 99,94-99,95 мас.%. Из части полученного металла в результате деформационной обработки получен пруток гафния диаметром 7 мм. Усовершенствованный третий вариант может быть рекомендован для реализации в АО «ЧМЗ». Это предприятие выпускает монолитный кальций с содержанием азота и кислорода не более 0,002 и 0,1 мас.%. Свободное оборудование для дистилляции кальция может быть использовано для стабилизации или сублимации ТФГ. Чертежи аппарата для восстановительной плавки со стальным тиглем заданной производительности (рис.2) могут быть разработаны ВНИИХТ, а изготовление его проведено в АО «ЧМЗ». ЭЛП может быть осуществлен на одной из печей, имеющих в АО «ЧМЗ».

В плане доработки технологии и создания в РФ производства металлического гафния высокой чистоты ВНИИХТ предлагает в 1998-2000 гг. выполнить проект НИОКР : «Усовершенствованная технология получения металлического гафния чистотой не менее 99,95% с повышенной коррозионной и радиационной стойкостью для ПЭЛ изделий ПС СУЗ», включающий стадии и этапы:

1. Повышение чистоты и стабильности качества ТФГ на стадиях осаждения, дегидратации, стабилизации и вакуумной сублимации.

2. Снижение содержания кислорода в КТГ до 0,03 мас.% и стабилизация его качества.

3. Ввод в эксплуатацию специализированного электронно-лучевого станда. Выпуск опытных слитков КТГ диаметром 85 мм, высотой 400 мм с содержанием кислорода не более 0,03 мас.% и твердостью не выше 180 НВ.

4. Ввод в эксплуатацию установки иодидного рафинирования гафния производительностью до 400 кг/год. Переработка металлических отходов, включая отходы деформационного передела, иодидным методом.

5. Переработка возгонов ЭЛП гидрометаллургическими и металлургическими способами.

6. Повышение чистоты и стабильности качества КТГ путем выплавки слитков из двойной шихты / КТГ и ГФИ/.

7. Выдача исходных данных на проектирование промышленного производства гафния в АО «ЧМЗ».

В целях снижения себестоимости фторида гафния планируется также в 1998-1999гг. разработать и испытать в промышленных условиях фторидно-ректификационную технологию очистки циркония и гафния с последующей конверсией тетраоксида гафния в тетрафторид.